

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-113500  
(P2003-113500A)

(43) 公開日 平成15年4月18日 (2003.4.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 5 F 7/00		C 2 5 F 7/00	S 3 C 0 5 9
B 2 3 H 3/06		B 2 3 H 3/06	
	5/08	5/08	
C 2 5 F 3/16		C 2 5 F 3/16	A
	3/30	3/30	

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-307608(P2001-307608)

(22) 出願日 平成13年10月3日 (2001.10.3)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 松井 嘉孝

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 小助川 広志

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

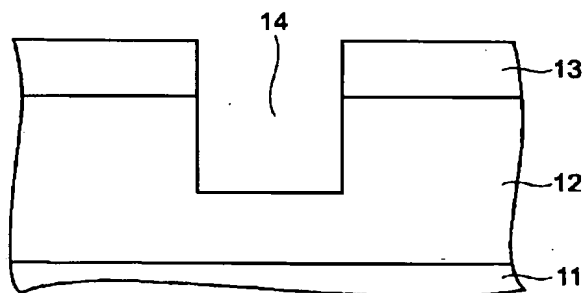
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 より一層優れた電解研磨方法を提供する。

【解決手段】 電解液中でアノード電極と対極との間に電圧を印加し、被電解研磨材料の表面に該アノード電極を接触させながら被電解研磨材料を電解研磨する方法において、アノード電極が、ポテンシオスタットによる電気化学測定で0.1M過塩素酸溶液中+2.5V (対銀/塩化銀電極) の電圧を印加したときの電流密度が10 mA/cm<sup>2</sup> 以下である電極材料で形成されたことを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解液中でアノード電極と対極との間に電圧を印加し、被電解研磨材料の表面に該アノード電極を接触させながら被電解研磨材料を電解研磨する方法において、該アノード電極が、ポテンシオスタットによる電気化学測定で0.1M過塩素酸溶液中+2.5V（対銀／塩化銀電極）の電圧を印加したときの電流密度が10mA/cm<sup>2</sup>以下である電極材料で形成されたことを特徴とする電解研磨方法。

【請求項2】 アノード電極が、ダイヤモンドライクカーボンで形成されたことを特徴とする請求項1に記載の電解研磨方法。

【請求項3】 電解液中でアノード電極と対極との間に電圧を印加し、被電解研磨材料の表面に該アノード電極を接触させながら被電解研磨材料を電解研磨する方法において、該アノード電極の側面に絶縁膜が形成されていることを特徴とする電解研磨方法。

【請求項4】 電解液中でアノード電極と対極との間に電圧を印加し、被電解研磨材料の表面に該アノード電極を接触させながら被電解研磨材料を電解研磨する方法において、該対極の表面に、固体電解質膜、イオン交換樹脂膜または抵抗性膜が形成されていることを特徴とする電解研磨方法。

【請求項5】 該被電解研磨材料が、半導体基板上に形成された絶縁膜内に設けられた配線溝内から該絶縁膜表面上にまで形成された金属埋め込み配線材料であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の電解研磨方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解研磨方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体装置の製造において、金属埋め込み配線技術が利用されている。まず、半導体基板上に絶縁膜を形成した後、その絶縁膜内に所定パターンの配線溝を形成する。配線溝内面および絶縁膜表面上にバリア層を形成した後、金属配線材料を配線溝を埋めて絶縁膜表面上のバリア層上に至るまで堆積させる。ついで、配線溝内に存在する金属配線材料以外の金属配線材料を電解研磨する。この電解研磨は、絶縁膜表面上に形成されているバリア層表面が露出するまで行う。その後、絶縁膜表面上のバリア層金属を化学機械的研磨（CMP）技術により除去する。このような電解研磨は、電解液中においてアノード電極と対極との間に電圧を印加し、金属配線材料（被電解研磨材料）表面にアノード電極を接触させながら行うことが有利である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来、上記電解研磨において、アノード電極として白金が使用されている。し

かしながら、白金をアノード電極としてルテニウム等の貴金属からなる配線材料を電解研磨する際に、白金アノード電極上に酸素が発生しやすいことがわかった。電解研磨中に白金アノード電極上に酸素が発生すると、そのために電気が消費され、貴金属配線材料を溶解させることができない。

【0004】アノード電極上での酸素の発生は、白金アノード電極と貴金属配線材料との組み合わせにおいて生じるだけの問題ではない。一般に、電解液中の還元体（OH<sup>-</sup>等）がアノード電極表面と接触して電子を奪って酸化体（O<sub>2</sub>等）に変換される結果、酸素が発生する。その結果、電解研磨の際の電流効率が低下する。

【0005】第3の問題は、通常の電解研磨においては、電解液の拡散、対極上での水素の発生、対極の中心と端部での電界の差異により、電解研磨中で電界が安定しないことである。その結果、被電解研磨材料に対し、局所的な電解研磨が生じるということである。

【0006】従って、本発明の目的は、上記従来の問題を解決して、より一層優れた電解研磨方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の側面によれば、電解液中においてアノード電極と対極との間に電圧を印加し、被電解研磨材料の表面に該アノード電極を接触させながら被電解研磨材料を電解研磨する方法において、該アノード電極が、ポテンシオスタットによる電気化学測定において0.1M過塩素酸溶液中で+2.5V（対銀／塩化銀電極）の電圧を印加したときの電流密度が10mA/cm<sup>2</sup>以下である電極材料で形成されたことを特徴とする電解研磨方法が提供される。

【0008】本発明の第2の側面によれば、電解液中でアノード電極と対極との間に電圧を印加し、被電解研磨材料の表面に該アノード電極を接触させながら被電解研磨材料を電解研磨する方法において、該アノード電極の側面に絶縁膜が形成されていることを特徴とする電解研磨方法が提供される。

【0009】本発明の第3の側面によれば、電解液中でアノード電極と対極との間に電圧を印加し、被電解研磨材料の表面に該アノード電極を接触させながら被電解研磨材料を電解研磨する方法において、該対極の表面に、固体電解質膜、イオン交換樹脂膜または抵抗性膜が形成されていることを特徴とする電解研磨方法が提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明をより詳しく説明する。

【0011】まず、図1～図6を参照して、本発明の電解研磨方法を半導体装置における埋め込み配線の形成に適用した一例を説明する。

【0012】図1に示すように、半導体基板11上に絶

縁膜（例えば、Low-kプラズマ酸化シリコン）12を形成する。この絶縁膜12内にフォトリソ膜13をマスクとして用いた反応性イオンエッチング（RIE）法により配線溝14を形成する。

【0013】について、フォトリソ膜13を例えば酸素プラズマアッシング法により除去した後、図2に示すように、形成された配線溝14の内表面上および絶縁膜12の上表面上に例えば窒化チタン等のバリアー層15を形成する。

【0014】について、図3に示すように、配線溝14を埋め、バリアー層15の上表面上に至るまで金属配線材料16を例えばCVD法により形成する。

【0015】この金属配線材料16を電解研磨する。電解研磨に際し、図4に示すように、アノード電極17と対極18との間に電圧を印加し、アノード電極17を金属配線材料16の表面と接触させながら走査させる。金属配線材料16は、イオン化して電解液中に溶解し研磨される。このようにして、図5に示すように、絶縁膜12の上表面上のバリアー層15の表面が露出するまで、電解研磨を行う。

【0016】しかる後、図6に示すように、通常のCMP技術を用いて絶縁膜12の上表面上のバリアー層15を除去する。

【0017】本発明の第1の側面では、アノード電極17は、ポテンシオスタットによる電気化学測定において0.1M過塩素酸溶液中で+2.5V（対銀/塩化銀電極）の電圧を印加したときの電流密度が10mA/cm<sup>2</sup>以下である電極材料で形成される。この第1の側面によれば、ルテニウム等の貴金属からなる配線材料を電解研磨する際にも、アノード電極上での酸素の発生が抑制され、貴金属からなる配線材料を効率よく電解研磨することができる。かかるアノード電極材料としては、ダイヤモンドカーボン等を例示することができる。

【0018】本発明の第2の側面では、図1～図6に関して説明した電解研磨方法において、図7に示すように、側面に絶縁膜21が形成されたアノード電極17が使用される。この第2の側面によれば、アノード電極17は、被電解研磨材料と接触する面以外の側面が絶縁物21に覆われているので、アノード電極の電解液との接触面積が減少し、電解液中の還元体（OH<sup>-</sup>等）がアノード電極表面と接触して電子を奪って酸化体（O<sub>2</sub>等）に変換される機会が減少する。その結果、電解研磨の際の電流効率が向上する。絶縁膜21としては、SiO<sub>2</sub>等の無機系やポリカーボネート等の有機ポリマー（絶縁ワニス）等を使用することができる。

【0019】本発明の第3の側面では、図1～図6に関して説明した電解研磨方法において、図8に示すように、固体電解質膜、イオン交換樹脂膜または抵抗性膜（これらを総括的に符号22で示す）が表面に形成された対極18が使用される。この第3の側面によれば、対

極上に固体電解質膜、イオン交換樹脂膜または抵抗性膜が存在することにより、対極上での水素発生等が抑制される結果、電解研磨中で電界が安定し、被電解研磨材料に対し均一な電解研磨を達成することができる。固体電解質としては、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセン等を用いることができる。この固体電解質には、抵抗値を調節するためにアクセプターまたはドナー物質をドーピングすることができる。アクセプター物質としては、ハロゲン（Br、I、Cl、F）、ルイス酸（BF<sub>3</sub>、（またはBF<sub>3</sub><sup>-</sup>）、PF<sub>5</sub>、（またはPF<sub>5</sub><sup>-</sup>）、AsF<sub>5</sub>、（またはAsF<sub>5</sub><sup>-</sup>）、SbF<sub>5</sub>、（またはSbF<sub>5</sub><sup>-</sup>）、SO<sub>3</sub>等）、プロトン酸（HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl、HF、FSO<sub>3</sub>H、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H等）、遷移元素ハライド（FeCl<sub>3</sub>、MoCl<sub>3</sub>、SnCl<sub>4</sub>、MoF<sub>5</sub>等）、有機物質（クロラル等）を使用することができる。ドナー物質としては、アルカリ金属（Li、Na、K、Cs等）、アルキルアンモニウム（テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等）を使用することができる。

【0020】また、上記イオン交換樹脂膜としては、多価フェノール樹脂、スチレンージビニルベンゼン樹脂、フッ素樹脂等を母体樹脂としたものであって、母体樹脂に酸性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基等を結合させた陽イオン交換樹脂、母体樹脂にアミノ基、第4アンモニウム基等の塩基性基が結合した陰イオン交換樹脂を使用することができる。

【0021】さらに、上記抵抗性膜としては、ゼオライト、リン酸ジルコニウム、セルロース、アルギン酸、フミン酸、イミジノ酢酸基を有するキレート樹脂、リン酸ジ（2-エチルヘキシル）、トリオクチルアミン等を使用することができる。

【0022】

【実施例】以下本発明を実施例により説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。以下の各実施例は、本発明を図1～図6に基づいて説明した埋め込み配線の形成に適用した例である。

【0023】実施例1

半導体基板11の表面に通常のプラズマCVD法によりLow-kプラズマ酸化シリコンからなる絶縁膜12を0.6μmの厚さに形成した後、その絶縁膜12内にフォトリソマスク13を用いた通常のRIEにより所定パターンの配線溝14（深さ0.4μm）を形成した。

【0024】通常の酸素プラズマアッシング法によりフォトリソマスク13を除去した後、配線溝14内面および絶縁膜12表面上に通常のCVD法によりTiNバリアー層15を20nmの厚さに形成した。その後、通常のCVD法により、ルテニウムからなる金属配線材料16を配線溝を埋めて絶縁膜12表面上のTiNバ

ヤー層15上に至るまで0.6 $\mu$ mの厚さに堆積させた。

【0025】ついで、配線溝14内に存在するルテニウム以外のルテニウムを電解研磨した。この電解研磨は、アノード電極17としてダイヤモンドライクカーボン（ハイパーC）を用いて行った。電解液としては、0.1M過塩素酸水溶液を用い、+2.5V（対銀／塩化銀電極）の電圧下に電解研磨を行ったところ、30秒間でルテニウムは電解研磨され、絶縁膜12の表面上に形成されているバリヤー層15の表面が露出した。その後、通常のCMP技術を用いてTiNバリヤー層15と該バリヤー層15の厚さに相当するルテニウムを化学機械的研磨（CMP）技術により除去した。

【0026】なお、ポテンシオスタットによる電気化学測定において0.1M過塩素酸溶液中で+2.5V（対銀／塩化銀電極）の電圧を印加したときの酸素発生状況を観察したところ、図9に示すように、白金アノード電極（線a）では、酸素発生に起因して100mA/cm<sup>2</sup>の電流が確認されたが、ダイヤモンドライクカーボン（線b）では、そのような電流はほとんど発生しなかった。白金電極では、同条件で電解を行っても、ルテニウムは研磨されなかった。

#### 【0027】実施例2

アノード電極17として、側面に絶縁ワニス（ウルシオール、ラッカーゼ等の混合物）からなる絶縁膜21を形成した白金電極を用いた以外は実施例1と同様にして埋め込み配線を作製した。

【0028】電解研磨中、電気はアノード／基板界面だけでなく、アノード／液界面にも流れ、その結果電流効率が著しく低下するが、本発明に従い、アノードの基板との接触面以外の側面に絶縁膜を形成することにより、アノード／液界面に流れる電流を抑制でき、電流効率が向上した。

#### 【0029】実施例3

対極18として、全表面にペルフルオロスルホン型イオン交換樹脂膜を設けた白金電極を用いた以外は実施例1\*

\*と同様にして埋め込み配線を作製した。ここで使用したペルフルオロスルホン型イオン交換樹脂は水素イオンをブロックするので、対極表面上での水素発生が抑制でき、安定した電界の下で電解研磨を行うことができた。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用して埋め込み配線を作製する方法を説明するための概略断面図。

【図2】本発明を適用して埋め込み配線を作製する方法を説明するための概略断面図。

10 【図3】本発明を適用して埋め込み配線を作製する方法を説明するための概略断面図。

【図4】本発明を適用して埋め込み配線を作製する方法を説明するための概略断面図。

【図5】本発明を適用して埋め込み配線を作製する方法を説明するための概略断面図。

【図6】本発明を適用して埋め込み配線を作製する方法を説明するための概略断面図。

【図7】本発明の電解研磨方法に使用されるアノード電極の一例を示す概略断面図。

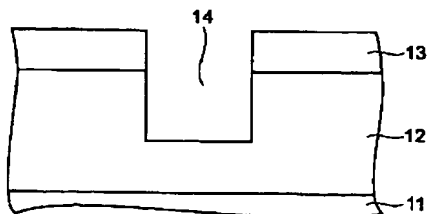
20 【図8】本発明の電解研磨方法に使用される対極の一例を示す概略断面図。

【図9】ポテンシオスタットによる電気化学測定において、アノード電極としてダイヤモンドライクカーボンと白金を用いた場合における酸素発生状況を示すグラフ。

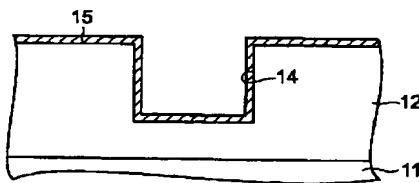
#### 【符号の説明】

- 11…半導体基板
- 12…絶縁膜
- 13…フォトリソマスク
- 14…配線溝
- 15…バリヤー層
- 16…配線材料
- 17…アノード電極
- 18…対極
- 21…アノード電極側面の絶縁膜
- 22…固体電解質膜、イオン交換樹脂膜または抵抗性膜

【図1】

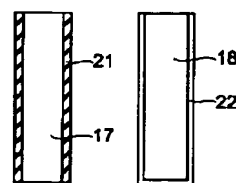


【図2】

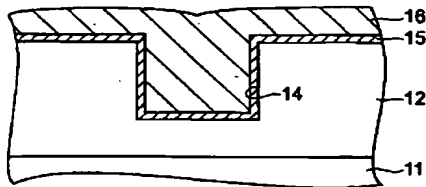


【図7】

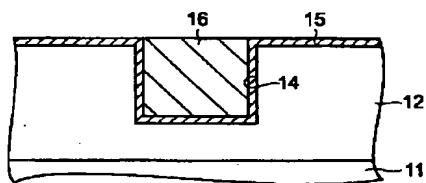
【図8】



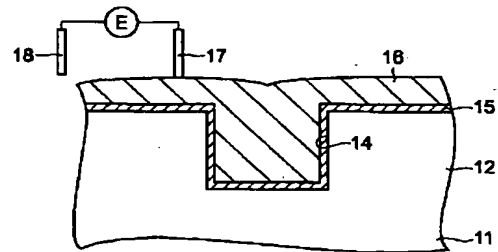
【図3】



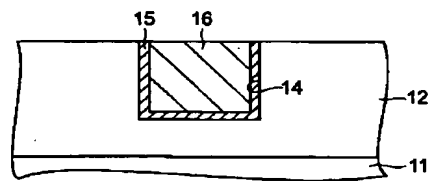
【図5】



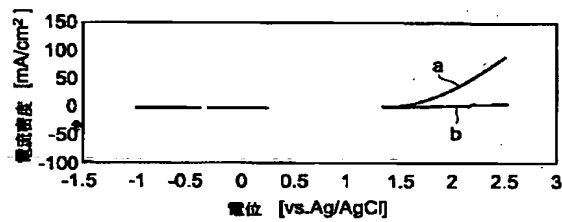
【図4】



【図6】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 小寺 雅子  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 宮下 直人  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

Fターム(参考) 3C059 AA02 AB01 DB00 DC06 GC01

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**